







ULTRAVIOLET-CURABLE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSOLDER RESIST INK CONTAINING THE COMPOSITION

Patent number: WO0248226
Publication date: 2002-06-20
Inventor: HASHIMOTO SOICHI [JP]
Applicant: GOO CHEMICAL CO LTD [JP];; HASHIMOTO SOICHI [JP]
Classification:
- **International:** C08F299/02; C08G59/14; H05K3/28; C09D11/00; G03F7/027
- **European:** C08F8/08; C08F283/06; C08F290/12C; C08F290/14B; C08F299/00; C08G59/14S; C08G59/42Y; C08L63/10; G03F7/038; G03F7/038S
Application number: WO2001JP10657 20011206
Priority number(s): JP20000381110 20001214; JP20000398458 20001227

Also published as:

 EP1359172 (A1)
 US2004044102 (A1)

Cited documents:

 JP7050473
 US4948700
 JP4166944
 JP4151158

Abstract of WO0248226

An ultraviolet-curable resin composition which is excellent in developed-line width and resolution and satisfactory in soldering heat resistance and gold plating resistance. The resin composition comprises (A) an ultraviolet-curable resin obtained by polymerizing an ethylenic monomer ingredient comprising an epoxidized ethylenic monomer (i), reacting the resultant epoxidized polymer (a) with a carboxylated ethylenic monomer (b), and reacting the resultant intermediate with an (un)saturated polybasic acid anhydride (c); (B) an epoxy compound having two or more epoxy groups per molecule; (C) a photopolymerization initiator; (D) a diluent; and (E) an ultraviolet-curable resin which is obtained by reacting a novolak epoxy compound (e) with a carboxylated ethylenic monomer (b) and reacting the resultant intermediate with an (un)saturated polybasic acid anhydride (c) and which has an acid value of 10 to 45 mgKOH/g, excluding 45 mgKOH/g.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 6 月 20 日 (20.06.2002)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 02/48226 A1

(51) 国際特許分類: C08F 299/02, C08G 59/14,
H05K 3/28, C09D 11/00, G03F 7/027

(74) 代理人: 西川恵清, 外(NISHIKAWA, Yoshikiyo et al.);
〒530-0001 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番17号 梅
田第一生命ビル5階 北斗特許事務所 Osaka (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/10657

(22) 国際出願日: 2001 年 12 月 6 日 (06.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願 2000-381110
2000 年 12 月 14 日 (14.12.2000) JP
特願 2000-398458
2000 年 12 月 27 日 (27.12.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 互応化学
工業株式会社 (GOO CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP];
〒611-0043 京都府宇治市伊勢田町井尻58番地 Kyoto
(JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 橋本 壯一
(HASHIMOTO, Soichi) [JP/JP]; 〒611-0043 京都府宇
治市伊勢田町井尻58番地 互応化学工業株式会社内
Kyoto (JP).

(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW,
MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ユーロッパ特
許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG,
CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

- 国際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受
領の際には再公開される。

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ULTRAVIOLET-CURABLE RESIN COMPOSITION AND PHOTOSOLDER RESIST INK CONTAINING THE COMPOSITION

WO 02/48226 A1

(54) 発明の名称: 紫外線硬化性樹脂組成物および同組成物を含むフォトソルダーレジストインク

(57) Abstract: An ultraviolet-curable resin composition which is excellent in developed-line width and resolution and satisfactory in soldering heat resistance and gold plating resistance. The resin composition comprises (A) an ultraviolet-curable resin obtained by polymerizing an ethylenic monomer ingredient comprising an epoxidized ethylenic monomer (i), reacting the resultant epoxidized polymer (a) with a carboxylated ethylenic monomer (b), and reacting the resultant intermediate with an (un)saturated polybasic acid anhydride (c); (B) an epoxy compound having two or more epoxy groups per molecule; (C) a photopolymerization initiator; (D) a diluent; and (E) an ultraviolet-curable resin which is obtained by reacting a novolak epoxy compound (c) with a carboxylated ethylenic monomer (b) and reacting the resultant intermediate with an (un)saturated polybasic acid anhydride (c) and which has an acid value of 10 to 45 mgKOH/g, excluding 45 mgKOH/g.

[続葉有]



(57) 要約:

現像幅および解像性に優れ、良好なはんだ耐熱性および耐金めっき性を示す紫外線硬化性樹脂組成物を提供する。この樹脂組成物は、(A) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体 (i) を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られるエポキシ基含有重合体 (a) にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂；(B) 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物；(C) 光重合開始剤；(D) 希釈剤；及び (E) ノボラック型エポキシ化合物 (e) にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる 10 mg KOH/g 以上で 45 mg KOH/g 未満の酸価を有する紫外線硬化性樹脂を含む。

明 細 書

紫外線硬化性樹脂組成物および同組成物を含むフォトソルダーレジストインク

5 技術分野

本発明は、紫外線硬化性及び熱硬化性を有し、希アルカリ水溶液で現像可能な紫外線硬化性樹脂組成物、およびこの樹脂組成物を含有するフォトソルダーレジストインクに関するものである。

10 背景技術

従来から、プリント配線板の導体パターンの微細／高密度化に対応するため、現像可能な液状フォトレジストインクが使用されている。例えば、特開昭61-243869号公報に開示されている液状フォトソルダーレジストインクは、希アルカリ水溶液で現像可能であって、希アルカリ水溶液に可溶な紫外線硬化性樹脂と、光重合開始剤と、エポキシ化合物とから構成され、希アルカリ水溶液による現像を可能とするのに十分量のカルボキシル基が導入されている。

しかしながら、上記したレジストインク中にはエポキシ化合物が配合されているので、紫外線硬化性樹脂等の中に存在するカルボキシル基との反応による熱硬化が予備乾燥条件下で起こり、現像不良や解像性不良等の不具合が発生し易いという問題があった。このため、エポキシ化合物の使用量はこれらの問題を生じない範囲に制限され、エポキシ化合物を配合することの効果であるレジスト被膜のはんだ耐熱性、耐電蝕性の向上が十分に発揮できていない。

発明の開示

そこで、本発明は上記問題点を鑑みてなされたものであり、現像幅および解像性に優れ、良好なはんだ耐熱性および耐金めつき性を示す紫外線硬化性樹脂組成物を提供することにある。ここで現像幅とは、現像可能性を保持し得る予備乾燥条件の幅を意味するものであり、予備乾燥管理幅あるいは予備乾燥許容範囲とも呼ばれる。

すなわち、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、

(A) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体 (i) を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られるエポキシ基含有重合体 (a) にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂；

(B) 分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物；

(C) 光重合開始剤；

15 (D) 希釈剤；及び

(E) ノボラック型エポキシ化合物 (e) にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる10 mg KOH/g 以上で45 mg KOH/g 未満の酸価を有する紫外線硬化性樹脂を含む。

20 本発明の好ましい実施形態として、エチレン性不飽和単量体成分は、エチレン性不飽和単量体 (i) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 (i ii)、もしくは1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物 (i i)、もしくはエチレン性不飽和単量体 (i) 及び上記化合物 (ii) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 (iii) を含む。エチレン性不飽和単量体
25 (iii) を使用する場合は、光硬化性の調整、及び硬化膜の物性の調整を行

える。また、化合物 (ii) を使用する場合は、硬化皮膜の耐熱性を向上することができる。

上記化合物 (ii) は、ジ (メタ) アクリレートを含むことが好ましく、特に、少なくとも一つのオキシアルキレン単位を有するジ (メタ) アクリレートを含むことが好ましい。この場合は、紫外線硬化性樹脂組成物の耐熱性を向上することができると共に、特に優れた現像幅を提供することができる。また、化合物 (ii) の含有率は、上記エチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1～10モル%の範囲であることが好ましい。この範囲であれば、はんだ耐熱性向上の効果を十分に得ることができると共に、化合物 (ii) の過剰な共重合によるゲル化等の発生を防止することができる。さらに、エチレン性不飽和単量体 (i) の配合量が不足することを防止して、重合体 (a) 中に導入し得る紫外線硬化性を有するエチレン性不飽和基の量を十分に確保することができ、紫外線硬化性樹脂組成物の光硬化性を効果的に発現させることができる。

また、エチレン性不飽和単量体 (i) は、グリシジル (メタ) アクリレートを含むことが好ましい。

さらに、希釈剤 (D) は、光重合性のエチレン性不飽和単量体を含むことが好ましい。この場合は、光重合性のエチレン性不飽和単量体にて紫外線硬化性樹脂 (A) を希釈することにより、塗布し易い状態にすると共に酸価を調整し、光重合性を与えることができる。

本発明のさらなる目的は、上記した紫外線硬化性樹脂組成物を含むフォトソルダーレジストインクを提供することにある。このフォトソルダーレジストインクを使用すれば、永久皮膜としてソルダーレジストを有するプリント配線板を提供することができる。このプリント配線板上の永久皮膜は、現像性、解像性、現像幅に優れ、基板密着性及び耐電蝕性が良好

で、特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めつき性を示す。

本発明の別の目的は、上記した紫外線硬化性樹脂組成物を乾燥することにより得られる皮膜を支持体の表面に形成して成るドライフィルムを提供することにある。この皮膜を露光硬化することにより得られる硬化皮
5 膜は、現像性、解像性、現像幅に優れ、基板密着性及び耐電蝕性が良好で、特に優れたはんだ耐熱性及び耐金めつき性を示し、プリント配線板の永久皮膜の形成に好適に用いることができる。

本発明のさらなる特徴およびそれらがもたらす効果は、以下に詳述する発明を実施するための最良の形態および実施例に基づいてより明確に
10 理解されるだろう。

発明を実施するための最良の形態

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物に使用される紫外線硬化性樹脂
(A) は、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体 (i) を含有する
15 エチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られるエポキシ基含有重合体
(a) にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる。

エポキシ基含有重合体 (a) としては、例えば、エチレン性不飽和
20 単量体 (i) と、この単量体と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 (iii) を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られる共重合体や、エチレン性不飽和単量体 (i) と、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物 (ii) を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られる共重合体や、エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体 (i) 、
25 1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物 (ii) 、及びこれら

と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 (iii) を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られる共重合体を使用することが好ましい。

エチレン性不飽和単量体 (i) を配合する主たる目的は、エポキシ基含有重合体 (a) にエポキシ基を導入すると共に、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を付加反応させることでエポキシ基含有重合体 (a) にエチレン性不飽和二重結合による紫外線硬化性を付与することにある。

具体的には、エチレン性不飽和単量体 (i) として、例えば、グリシジル (メタ) アクリレート、(3, 4-エポキシシクロヘキシル) メチル (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリル酸のエポキシシクロヘキシル誘導体類、(メタ) アクリレートの脂環エポキシ誘導体、 β -メチルグリシジル (メタ) アクリレート及びモノアリルジグリシジルイソシアヌレート等を挙げることができ、これらはそれぞれ単独で又は組み合わせて用いることができる。特に、入手が容易なグリシジル (メタ) アクリレートの使用が好ましい。尚、本明細書において、(メタ) アクリル酸とはアクリル酸とメタクリル酸を総称し、(メタ) アクリーとはアクリーとメタクリーを総称したものである。

1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物 (ii) は、任意成分であり、本発明の組成物の耐熱性や軟化点のさらなる向上等を図ることを主たる目的として必要に応じて使用される。この化合物 (ii) を使用する場合、その含有率は、エポキシ基含有重合体 (a) の製造に用いられるエチレン性不飽和単量体成分全量中で 0.1~10 モル% の範囲であることが好ましい。この範囲であれば、エポキシ基含有重合体 (a) の製造時の重合状態が良好で、ゲル化のおそれも特に少ない。また、本発明の樹脂組成物により形成される硬化皮膜の耐熱性が向上し、ソルダーレジス

トとして使用する場合は、特に優れたはんだ耐熱性を示す。尚、耐熱性の向上効果と良好な重合性の両方の観点から、0.1～7モル%の範囲を採用することが特に好ましい。

- 具体的には、1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物
- 5 物 (ii) として、例えば、ジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、
トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコー
ルジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレー
ト、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、ポリプロピレン
グリコールジ (メタ) アクリレート、E'OP'O変性ジメタクリレート、ビ
10 スフェノールAEO付加物ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールF E
O付加物ジ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAPO付加物ジ (メタ)
アクリレート、ビスフェノールAEOPO付加物ジ (メタ) アクリレート、
1, 6-ヘキサンジオールジ (メタ) アクリレート、ネオペンチルグリコ
ールジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリ
15 レート、シクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、シクロペンテニルジ
(メタ) アクリレート、ジアリルモノグリシジルイソシアヌレート等の1
分子中にエチレン性不飽和基を2個有する化合物を用いることができる。
また、1分子中にエチレン性不飽和基を3個以上有する化合物である、ト
リメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトール
20 トリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリ
レート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタ
エリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート及び多塩基酸とヒドロキシ (メ
タ) アルキルアクリレートとのジ-、トリ-又はそれ以上のポリエステル
等、及びポリエステル (メタ) アクリレート等を用いても良い。これらの
25 1分子中にエチレン性不飽和基を2個以上有する化合物 (ii) は、それぞれ

単独で又は組み合わせて用いることができる。また、これらは、重合体 (a) 中に存在することによって、その主鎖を強固にし、はんだ耐熱性の改良、軟化点の調節、現像幅の向上等が可能となる。

- 上記した化合物 (ii) の中でも、ジ (メタ) アクリレートを用いることが好ましい。ジ (メタ) アクリレートとしては、例えば、分子中にオキシエチレン、オキシプロピレン等のオキシアルキレン単位を有するジ (メタ) アクリレートを好適に用いることができる。この場合は、本発明の樹脂組成物のはんだ耐熱性を向上することができると共に、特に優れた現像幅を得ることができる。ここで、ジ (メタ) アクリレート中の 1 分子中のオキシアルキレン単位の好適な個数は、1 ~ 40 個、好ましくは 4 ~ 30 個、更に好ましくは 4 ~ 10 個である。このようにすると、紫外線硬化性樹脂 (A) の製造時の反応性が安定する。また、本発明の樹脂組成物の現像幅が広くなるとともに、その硬化皮膜は優れたはんだ耐熱性を示すものとなる。さらに、ジ (メタ) アクリレートとして、オキシアルキレン単位と共にビスフェノール骨格を有するものを用いる場合は、特に優れたはんだ耐熱性と現像幅を有するものとなる。

- エチレン性不飽和単量体 (iii) は、任意成分であり、本発明の組成物の紫外線硬化性の調整、及び硬化膜物性の調整等のために必要に応じて使用される。エチレン性不飽和単量体 (iii) は特に制限されず、上記単量体 (i)、又は上記単量体 (i) と化合物 (ii) の両方と共重合可能なエチレン性不飽和単量体であれば良い。

- 具体的には、エチレン性不飽和単量体 (iii) 成分として、例えば、メチル (メタ) アクリレート、エチル (メタ) アクリレート、プロピル (メタ) アクリレート、ブチル (メタ) アクリレート、イソブチル (メタ) アクリレート、t-ブチル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メ

タ) アクリレート、*n*-オクチル (メタ) アクリレート、*n*-デシル (メ
タ) アクリレート、イソデシル (メタ) アクリレート、ラウリル (メタ)
アクリレート、ミリスチル (メタ) アクリレート、セチル (メタ) アクリ
レート、ステアリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アク
5 リレート、イソボルニル (メタ) アクリレート等の直鎖、分岐或いは脂環
族 (但し、環中に一部不飽和結合を有しても良い) の (メタ) アクリル酸
エステル及びヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、メトキシエチル (メ
タ) アクリレート、エトキシエチル (メタ) アクリレート、ジエチレング
リコールモノ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールモノ (メタ)
10 アクリレート、メトキシジエチレングリコールモノ (メタ) アクリレート
等のエチレングリコールエステル系 (メタ) アクリレート、及び同様なプ
ロピレングリコール系 (メタ) アクリレート、ブチレングリコール系モノ
(メタ) アクリレート、グリセロールモノ (メタ) アクリレート等、及び
ベンジル (メタ) アクリレート等の芳香族系の (メタ) アクリレート、及
15 び (メタ) アクリルアミド、*N*-メチル (メタ) アクリルアミド、*N*-ブ
ロピル (メタ) アクリルアミド、*N*-*t*-ブチル (メタ) アクリルアミド、
N-*t*-オクチル (メタ) アクリルアミド、ジアセトン (メタ) アクリル
アミド等の (メタ) アクリルアミド系化合物、*N*-フェニルマレイミド、
N-(2-メチルフェニル) マレイミド、*N*-シクロヘキシルマレイミド、
20 *N*-(2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、*N*-ラウリルマレイミド、
N-ベンジルマレイミド等のマレイミド系化合物、及びビニルピロリドン、
(メタ) アクリロニトリル、酢酸ビニル、スチレン、 α -メチルスチレン、
ビニルエーテル等を使用することができる。これらはそれぞれ単独で又は
組み合わせて用いることができる。中でも、直鎖又は分岐の脂肪族、芳香
25 族、あるいは脂環族 (但し、環中に一部不飽和結合を有しても良い) の (メ

タ) アクリル酸エステル、ヒドロキシアルキル (メタ) アクリレート、アルコキシアルキル (メタ) アクリレート、マレイミド系化合物の使用が、紫外線硬化性樹脂組成物の油性の調節、並びに最終的に形成されるレジストの硬度の調節が容易であるという点で好ましい。

- 5 エチレン性不飽和単量体 (iii) を使用する場合、その含有率は特に限定されないが、エチレン性不飽和単量体成分全量中で、1 ~ 60 モル% とすることが好ましく、より好ましくは1 ~ 55 モル%、特に好ましくは10 ~ 50 モル%である。この範囲において、紫外線硬化性樹脂 (A) 中へのエチレン性不飽和基の導入量を充分確保することができると共に、硬化皮膜の硬度、親水性等の調整をさらに容易に行うことができる。

- 10 エポキシ基含有重合体 (a) は、公知の重合方法、例えば溶液重合やエマルジョン重合等により製造することができる。溶液重合を用いる場合は、例えば、上記単量体 (i) 成分及び必要に応じ化合物 (ii) 又は単量体 (iii) とからなるエチレン性不飽和単量体の混合物 (エチレン性不飽和単量体成分) を、適当な有機溶剤中で重合開始剤を添加して、窒素気流下
- 15 に加熱攪拌する方法や還流下での重合法等により重合させれば良い。

- 20 上記溶液重合にて使用する有機溶剤としては、例えば、メチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、及び酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリコールエーテル類等を使用することができる。これらは、それぞれ単独で又は混合して用いることができる。

- 25 また、上記溶液重合にて使用する重合開始剤としては、例えば、*t*-ブチルハイドロパーオキシド、ジ-*t*-ブチルパーオキシド、ラウ

ロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、ジイソプロピルパー
オキシジカーボネート等の過酸化物及びアゾビスイソブチロニトリル、2,
2'-アゾビスイソ酪酸メチル、アゾビスシアノバレロニトリル等のアゾ
化合物等を使用することができる。これらは、それぞれ単独で又は組み合
5 わせて用いることができる。

本発明の紫外線硬化性樹脂 (A) は、上記したように、エチレン性
不飽和単量体 (i) 及び必要に応じて使用される化合物 (ii) 及び/又はエ
チレン性不飽和単量体 (iii) から得られるエポキシ基含有重合体 (a) と、
カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を反応させ、得ら
10 れた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を付加反応させる
ことによって生成される。

カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) としては、
例えば (メタ) アクリル酸、クロトン酸、桂皮酸、2- (メタ) アクリロ
イルオキシエチルコハク酸、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルフタ
15 ル酸、 β -カルボキシエチルアクリレート、アクリロイルオキシエチルサ
クシネート、2-プロペノイックアシッド、3- (2-カルボキシエトキ
シ) -3-オキシプロピルエステル、2- (メタ) アクリロイルオキシエ
チルテトラヒドロフタル酸、2- (メタ) アクリロイルオキシエチルヘキ
サヒドロフタル酸等のエチレン性不飽和基を1個のみ有するもの、並びに
20 ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパ
ンジ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アク
リレート等のヒドロキシル基を有する多官能アクリレートに二塩基酸無水
物を反応させて得られるもののような、エチレン性不飽和基を複数有する
ものを使用することができる。これらは、それぞれ単独で、又は組み合わ
25 せて用いることができる。中でもカルボキシル基を1個のみ有するものの

使用が好ましく、特に（メタ）アクリル酸、もしくは（メタ）アクリル酸を主成分として使用するのが好ましい。（メタ）アクリル酸により導入されるエチレン性不飽和基は、光反応性に優れるという長所がある。

- カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b）の配合量は、
- 5 エポキシ基含有重合体（a）のエポキシ基1モル当たり、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b）のカルボキシル基が0.7～1.2モルとなる量が好ましく、さらに好ましくは0.9～1.1モルの範囲、特に好ましくは0.95～1.1モルの範囲である。この範囲において、
- 10 本発明の樹脂組成物は特に広い現像幅を示し、また、未反応のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体（b）の残存の影響が特に少ない。

- 飽和又は不飽和多塩基酸無水物（c）としては、例えば、無水コハク酸、無水メチルコハク酸、無水マレイン酸、無水シトラコン酸、無水グルタル酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、無水メチルナジック酸、ヘキサヒドロ
- 15 無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸等の二塩基酸無水物、及び無水トリメリット酸、無水ピロメリット酸、無水ベンゾフェノンテトラカルボン酸、メチルシクロヘキセンテトラカルボン酸無水物等の三塩基酸以上の酸無水物を使用することができる。これらは、それぞれ単独で又は組み合わせて用いることができる。

- 20 上記した飽和又は不飽和多塩基酸無水物（c）は、紫外線硬化性樹脂に酸価を与え、希アルカリ水溶液による再分散、再溶解性をもたせることと、熱硬化性をもたせることを主たる目的として使用される。その使用量は、飽和又は不飽和多塩基酸無水物（c）を付加してなる紫外線硬化性樹脂（A）の酸価が、好ましくは25～150mg KOH/g、特に好ま
- 25 しくは45～100mg KOH/gの範囲になるように決定することが好

ましい。この範囲においては、本発明の樹脂組成物は特に良好な現像性を示すと共に、形成される硬化皮膜は電気特性、耐電蝕性又は耐水性に特に優れたものとなる。尚、酸価が50～85 mg KOH/gの範囲であるときに最適な結果が得られる。

5 上記カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) 及び飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) の付加反応は、公知の方法を用いて行うことができる。例えば、エチレン性不飽和単量体 (b) の付加反応は、エポキシ基含有重合体 (a) に、エチレン性不飽和単量体 (b)、熱重合禁止剤であるメトキシヒドロキノン及び触媒である第3級アミン類、第
10 4級アンモニウム塩類若しくはトリフェニルスチビン等を加え攪拌混合し、常法により、好ましくは60～150℃、特に好ましくは80～120℃の反応温度で反応させる。一方、飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) の付加反応も、上記と同様の方法で行うことができる。

 上記のようにして調製される紫外線硬化性樹脂 (A) の重量平均分子量は、特に限定されないが、重量平均分子量が3000～40000の範囲であることが好ましい。この範囲において、本発明の樹脂組成物は、特に優れた感度と解像性を兼ね備えたものとなる。

 本発明の樹脂組成物の製造に使用される紫外線硬化性樹脂 (A) の配合量は、組成物の良好な感度や作業性並びに最終的に形成されるレジストの良好な物性を確保するために、同時に配合される希釈剤 (D) 中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で10～
20 80重量%であることが望ましい。この範囲において、本発明の樹脂組成物は、硬化性が特に優れると共に、予備乾燥皮膜の粘着性が特に低減されたものとなる。

25 1分子中に2個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物 (B) と

しては、例えば、溶剤難溶性エポキシ化合物、溶剤可溶性エポキシ化合物等が挙げられ、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、モノアリルジグリシジルイソシアヌレート、YX4000（油化シェルエポキシ社製）、ソルビトールポリグリシジルエーテル、N-グリシジル型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂（例えばダイセル化学工業社製「EHPE-3150」）、ポリオールポリグリシジルエーテル化合物、グリシジルエステル化合物、N-グリシジル型エポキシ樹脂、トリス（ヒドロキシフェニル）メタンベースの多官能エポキシ樹脂（日本化薬社製EPN-502H、並びにダウケミカル社製タクテックス-742及びXD-9053等）、水添ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン-フェノール型エポキシ樹脂及びナフタレン型エポキシ樹脂及びエポキシ基を有するビニル重合ポリマー等を使用することができる。これらは、単独で又は組み合わせて又は架橋変性等を行って用いることができる。特に、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、及びビスフェノールA-ノボラック型エポキシ樹脂、トリグリシジルイソシアヌレート、YX4000の使用が望ましい。

20 本発明の樹脂組成物の製造に使用されるエポキシ化合物（B）の配合量は、同時に配合される希釈剤（D）中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で0.1～50重量%であることが望ましい。この範囲において、本発明の樹脂組成物は、特に優れた熱硬化性を示すと共に、特に広い現像幅を有する。

25 光重合開始剤（C）としては、例えば、ベンゾイン、ベンゾインメ

チルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のベンゾインとそのアルキルエーテル類、アセトフェノン、ベンジルジメチルケタール、2, 2-ジエトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2, 2-ジクロロアセトフェノン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン等のアセトフェノン類、2-メチルアントラキノン、2-エチルアントラキノン、2-アミルアントラキノン等のアントラキノン類、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2-イソプロピルチオキサントン、4-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジイソプロピルチオキサントン、2-クロロチオキサントン、1-クロロ-4-プロポキシチオキサントン等のチオキサントン類、ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルスルフィド等のベンゾフェノン類、2, 4-ジイソプロピルキサントン等のキサントン類、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノー1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)ブタノン-1, 4, 4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等の窒素原子を含むもの、及び(2, 4, 6-トリメチルベンゾイル)ジフェニルホスフィンオキシド等を使用することができる。これらは、p-ジメチルアミノ安息香酸エチルエステル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルエステル、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート等の第3級アミン系等の公知の光重合促進剤及び増感剤等と併用しても良い。尚、これらの光重合開始剤は、各々単独で又は適宜互いに組み合わせて配合される。

また、レーザ露光法用増感剤として、例えば、7-ジエチルアミノ-4-メチルクマリン、4, 6-ジエチル-7-エチルアミノクマリン等

- のクマリン誘導体、カルボシアニン色素系、キサンテン色素系、ビス (η^5 -2, 4-シクロペンタジエン-1-イル) -ビス (2, 6-ジフルオロ-3-(1H-ピロール-1-イル) -フェニル) チタニウム等のメタロセン類等を適宜使用することができ、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を
- 5 可視光又は近赤外線硬化性のものとすることができる。

- 本発明の樹脂組成物の製造に使用される光重合開始剤 (C) の配合量は、光硬化性と得られる永久皮膜の物性の良好なバランスを得るために、同時に配合される希釈剤 (D) 中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で0.1~30重量%であることが望ましい。
- 10 この範囲において、本発明の樹脂組成物は、特に優れた紫外線硬化性を示すと共に、その硬化皮膜の耐熱性、耐電蝕性が特に優れたものとなる。

- 希釈剤 (D) としては、光重合性のエチレン性不飽和単量体 (D-1) および有機溶剤 (D-2) の少なくとも一種を使用することができる。
- エチレン性不飽和単量体 (D-1) としては、例えば、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシプロピル (メタ) アクリレート、N-ビニルピロリドン、(メタ) アクリロイルモルフォリン、メトキシテトラエチレングリコール (メタ) アクリレート、メトキシポリエチレングリコール (メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、N, N-ジメチル (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリルアミド、N, N-ジメチルアミノエチル (メタ) アクリレート、N, N-ジメチルアミノプロピル (メタ) アクリレート、メラミン (メタ) アクリレート、及びジエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリエチレングリコールジ (メタ) アクリレート、プロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、トリプロピレングリコールジ (メタ) アクリレート、
- 15
- 20
- 25

フェノキシエチル (メタ) アクリレート、テトラヒドロフルフリル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンジ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、イソボニル (メタ) アクリレート、シクロペンタニルモノ (メタ) アクリレート、シクロペンテニルモノ (メタ) アクリレート、トリメチロールプロパンEO変性トリアクリレート、シクロペンタニルジ (メタ) アクリレート、シクロペンテニルジ (メタ) アクリレート及び多塩基酸とヒドロキシアルキル (メタ) アクリレートとのモノー、ジー、トリー又はそれ以上のポリエステル等、及びポリエステル (メタ) アクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート等の (メタ) アクリレート単量体等を使用することができる。これらは、各々単独であるいは適宜互いに組み合わせて使用することができる。

一方、有機溶剤 (D-2) としては、例えば、エタノール、プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-ブチルアルコール、ヘキサノール、エチレングリコール等の直鎖、分岐、2級あるいは多価のアルコール類、及びメチルエチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、及びトルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、スワゾールシリーズ (丸善石油化学社製)、ソルベッソシリーズ (エクソン・ケミカル社製) 等の石油系芳香族系混合溶剤、及びセロソルブ、ブチルセロソルブ等のセロソルブ類、及びカルビトール、ブチルカルビトール等のカルビトール類、及びプロピレングリコールメチルエーテル等のプロピレングリコールアルキルエーテル類、及びジプロピレン

グリコールメチルエーテル等のポリプロピレングリコールアルキルエーテル類、及び酢酸エチル、酢酸ブチル、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブアセテート、ブチルカルビトールアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等の酢酸エステル類、及びジアルキルグリ
5 リコールエーテル類等を使用することができる。これらは、各々単独であるいは適宜互いに組み合わせて使用することができる。

希釈剤 (D) として用いられるエチレン性不飽和単量体 (D-1) は、紫外線硬化性樹脂 (A) 等を希釈し、塗布し易い状態にすると共に酸価を調整し、光重合性を提供する。また、希釈剤 (D) として用いられる
10 有機溶剤 (D-2) は、紫外線硬化性樹脂 (A) 等を溶解、希釈し、液状として塗布可能にすると共に、乾燥による造膜性を提供する。

尚、上記のエチレン性不飽和単量体 (D-1) は、本発明の樹脂組成物に必ずしも配合する必要はないが、使用時におけるその配合量は、希釈剤 (D) として同様に配合されている有機溶剤を除外した本発明の紫外
15 線硬化性樹脂組成物の成分全量中で50重量%もしくはそれ以下であることが望ましい。50重量%を超えて配合した場合は、予備乾燥皮膜の表面粘着性が強くなり過ぎ、パターンを描いたネガマスクを乾燥した塗膜表面に直接当てがって露光するときにネガマスクの汚損等の問題を生じ易い。

一方、希釈剤 (D) として用いられる有機溶剤 (D-2) は、希アルカリ水溶液で現像可能な紫外線硬化性樹脂組成物として用いる場合の必須成分であり、予備乾燥時に速やかに揮散し、予備乾燥皮膜に残存しない
20 ように選択する必要がある。有機溶剤 (D-2) の配合量は、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で5%もしくはそれ以上であることが望ましい。5%より少ない場合、組成物の塗布が困難となり易い。尚、その
25 の好適な配合量は塗布方法により異なるので、配合量の上限は特に限定さ

れない。

本発明に使用する紫外線硬化性樹脂 (E) は、ノボラック型エポキシ化合物 (e) と、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) とを反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる 10 mg KOH/g 以上で 45 mg KOH/g 未満、
5 好ましくは $20 \sim 40 \text{ mg KOH/g}$ 、特に好ましくは $25 \sim 33 \text{ mg KOH/g}$ の酸価を有する紫外線硬化性樹脂である。

上記ノボラック型エポキシ化合物 (e) は、各種フェノール類を塩基性触媒の存在下、ホルムアルデヒドと反応させて得られる各種フェノールノボラック樹脂に、エピハロヒドリンを反応させて得ることができる。
10 ここで、フェノール類は特に限定されないが、例えば、フェノール、クレゾール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノン、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、ビスフェノールAD、ビスフェノール系化合物、ジヒドロキシナフタレン等を使用することができる。上記
15 ノボラック型エポキシ化合物 (e) の好適なものとしては、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールAノボラック型エポキシ樹脂等を例示できる。

従来、酸価が 4.5 mg KOH/g に満たない紫外線硬化性樹脂 (E) は、それ自体、希アルカリ水溶液に溶解／再分散が困難なものであることから、紫外線硬化性樹脂として成分 (E) のみを用いたのでは紫外線硬化性樹脂組成物を希アルカリ水溶液で現像可能なものとするのは困難であった。

しかしながら、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物においては、十分な酸価を有する紫外線硬化性樹脂 (A) を併せて用いることで、紫外線硬化性樹脂組成物を希アルカリ水溶液により現像可能なものとするとともに、
25

良好な現像性および解像性を達成している。また、 45 mg KOH/g 以上の酸化を有する紫外線硬化性樹脂 (E) のみを用いた場合に比べて、予備乾燥被膜の指触粘着性や現像幅も広いので、いわゆるオンコンタクト露光に有利である。さらに、予備乾燥条件の管理が容易になるとともに、最終的に形成される硬化被膜が優れたはんだ耐熱性、耐金めつき性を示す。

紫外線硬化性樹脂 (E) を製造するために必要なカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b)、及び飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) は、紫外線硬化性樹脂 (A) の製造時に用いるものと同様である。

紫外線硬化性樹脂 (E) を製造するためのカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) の配合量は、ノボラック型エポキシ化合物 (e) のエポキシ基 1 モル当たり、カルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) のカルボキシル基が $0.7 \sim 1.2$ モルとなる量が好ましく、さらに好ましくは $0.9 \sim 1.1$ モルの範囲、特に好ましくは $0.95 \sim 1.1$ モルの範囲である。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は特に広い現像幅を示し、また、未反応のカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) の残存の影響が特に少ない。

また、飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) は、紫外線硬化性樹脂 (E) に酸価を与え、希アルカリ水溶液による再分散/再溶解性をもたせることと、熱硬化性をもたせることを主たる目的として使用される。その使用量は、飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を付加してなる紫外線硬化性樹脂 (E) の酸価が、 10 mg KOH/g 以上で 45 mg KOH/g 未満の範囲になるように決定される。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、特に良好な現像性を示すと共に、形成される硬化皮膜は電気特性、耐電蝕性、耐金めつき性及び耐水性に優れる。

本発明の樹脂組成物の製造に使用される紫外線硬化性樹脂 (E) の

- 配合量は、組成物の良好な感度や作業性並びに最終的に形成されるレジストの良好な物性を確保するため、同時に配合される希釈剤（D）中の有機溶剤を除外した本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の成分全量中で1～40重量%であることが望ましい。この範囲において、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、硬化性に優れると共に、良好なレジスト特性を備えたものとなる。尚、紫外線硬化性樹脂（A）と紫外線硬化性樹脂（E）の比は特に限定されるものではないが、重量比で（A）：（E）＝95：5～40：60であることが好ましく、特に（A）：（E）＝95：5～60：40である時に最適な結果が得られる。
- 10 本発明の紫外線硬化性樹脂組成物には、上記各成分の他に、例えばブロックダイソシアネート、アミノ樹脂等の熱硬化成分、及び紫外線硬化性エポキシ（メタ）アクリレート、例えばビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、脂環型エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加したもの、或は紫外線硬化性エポキシ（メタ）アクリレート、例えばビスフェノールA型、ビスフェノールF型、脂環型エポキシ樹脂に（メタ）アクリル酸を付加し、これらにさらに無水マレイン酸、無水コハク酸、無水イタコン酸、無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸等の飽和もしくは不飽和多塩基酸無水物を付加したもの（ノボラック型エポキシ樹脂系のものにあつては酸価が（E）成分の範囲に該当しないもの）、
- 15 無水マレイン酸とその他のエチレン性不飽和単量体との共重合体にヒドロキシアルキル（メタ）アクリレート、エポキシ基を有する（メタ）アクリレートを反応させて得られる紫外線硬化性重合体、及びスチレンー（メタ）アクリル酸ー（メタ）アクリル酸エステル共重合体等のエチレン性不飽和化合物の共重合体、あるいはこれらにさらにエポキシ基を有するエチレン
- 20 性不飽和単量体を反応させて得られる紫外線硬化性重合体、及びエポキシ
- 25

基を有するエチレン性不飽和単量体を単量体単位の一つとしたビニル共重合体に、(メタ)アクリル酸を付加した紫外線硬化性重合体、及びスチレン-マレイン酸樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フェノキシ樹脂、メラミン樹脂、ウレタン樹脂、フッ素樹脂等の高分子化合物を加えることができる。

さらに、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物には、必要に応じて、エポキシ樹脂硬化剤、硬化促進剤類、充填剤、着色剤、レベリング剤、密着性付与剤、チクソトロピー剤、重合禁止剤、ハレーション防止剤、難燃剤、消泡剤、分散安定化剤、高分子分散剤及び酸化防止剤等の各種添加剤を加えても良い。

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、例えば、各配合成分及び添加剤等を三本ロール、ボールミル、サンドミル等を用いた公知の混練方法によって混合して製造することができる。その場合、例えば、上記(A)～(E)成分のうちの(D)成分の一部と(B)成分を予め混合/分散させて第1混合物を作製しておき、これとは別に(A)、(C)、(E)及び(D)成分の残りを予め混合/分散させて第2混合物を作製しておき、使用時に第1混合物と第2混合物を混合して本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を調製する方法を採用しても良い。

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物の使用法は、特に限定されるものではないが、例えばこれをフォトソルダーレジストインクとして用い、プリント配線板等の基板上へレジストパターンを形成することができる。この場合は、基板上にフォトソルダーレジストインクを所定のパターン形状に硬化成形することによって硬化皮膜を形成し、この硬化皮膜によってレジストパターンを形成する。

基板上へレジストパターンを形成するための方法の一例を以下に紹

介する。まず、基板上にフォトソルダーレジストインクを浸漬法、スプレー、スピンコーター、ロールコーター、カーテンコーター又はスクリーン印刷等により塗布する。希釈剤に含まれる有機溶剤を得られた塗布膜から揮発させるため、例えば60～120℃で予備乾燥を行ない、予備乾燥皮5 膜を形成する。

次に、パターンを描いたネガマスクを予備乾燥皮膜表面に直接又は間接的に当てがい、ケミカルランプ、低圧水銀灯、中圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ又はメタルハライドランプ等を用いて紫外線を照射した後、現像によりパターンを形成する。その後、例えば、10 120～180℃で30～90分程度の加熱によりエポキシ化合物を硬化させることで、皮膜強度、硬度及び耐薬品性等が向上された硬化皮膜が基板上にレジストパターンとして形成される。

上記現像工程で使用するアルカリ溶液としては、例えば、炭酸ナトリウム水溶液、炭酸カリウム水溶液、炭酸アンモニウム水溶液、炭酸水素ナトリウム水溶液、炭酸水素カリウム水溶液、炭酸水素アンモニウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液、水酸化カリウム水溶液、水酸化アンモニウム水溶液、水酸化リチウム水溶液等を使用することができる。また、上記アルカリ以外にも、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、20 トリイソプロパノールアミン等の有機アミンを使用することができる。これらは、単独でも組み合わせても用いることができる。このアルカリ溶液の溶媒としては、例えば、水や、水と低級アルコール類等の親水性のある有機溶媒の混合物を用いることができる。

本発明の紫外線硬化性樹脂組成物、又はフォトソルダーレジストインクを用いて支持体の表面にドライフィルムレジストを成膜し、支持体と25

- ドライフィルムレジストとからなるドライフィルムを提供することもできる。この場合、膜の厚さは10～100 μm とすることが好ましく、支持体としては、例えば、ポリエチレンテレフタレート等の厚さ5～100 μm のフィルムを用いることが好ましい。尚、支持体フィルム上に塗布した
- 5 紫外線硬化性樹脂組成物又はフォトソルダーレジストインクを乾燥することにより、紫外線硬化性樹脂組成物又はフォトソルダーレジストインクの皮膜を形成することができる。

- 本発明の樹脂組成物は、フォトソルダーレジストインクに特に好適に用いられるが、これに限定されるものではなく、例えばカラーフィルタ
- 10 保護皮膜の形成用として、また、着色剤として、例えば、アゾレーキ系、不溶性アゾ系、フタロシアニン系等の有機顔料、及びミロリブルー、酸化鉄、コバルト系等の無機顔料、及び油溶性染料、塩基性染料、分散性染料等の適当な顔料又は染料を選択することによりカラーフィルタ画素子調製用組成物として用いることもできる。

15 実施例

以下に本発明を実施例に基づいて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。尚、以下に使用される「部」及び「%」は、特に示さない限り、全て重量基準である。

[合成例1]

- 20 還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、NKエステル9G（商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート（ $n=9$ ）分子量=536）10部、メチルメタクリレート20部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.
- 25 2部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流下で加熱

し、攪拌しながら 80℃において5時間重合をおこない、50%共重合体溶液を得た。

続いて、この50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、
アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100℃で
5 24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水
フタル酸45部及びカルビトールアセテート79部を加えて100℃で3
時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液(A-1)を得た。この溶
液(A-1)中の樹脂分について酸価を測定したところ91mg KOH/
gであった。

10 [合成例2]

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた
四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、NKエステル9P
G(商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリプロピレングリコール#4
00ジメタクリレート(n=7)分子量=536)10部、メチルメタク
15 リレート15部、t-ブチルメタクリレート5部、カルビトールアセテ
ート100部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流下
で加熱し、攪拌しながら80℃において5時間重合を行ない、50%共重
合体溶液を得た。

続いて、この50%共重合体溶液に、ヒドロキノン0.05部、
20 アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100℃で
24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水
フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100℃で3
時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液(A-2)を得た。この溶
液(A-2)中の樹脂分について酸価を測定したところ80mg KOH/
25 gであった。

〔合成例3〕

- 還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、NKエステルA-BPE-4（商品名、新中村化学工業株式会社製、2,2-ビス〔4-（アクリロキシ・ジエトキシ）フェニル〕プロパン、分子量=512）5部、メチルメタクリレート15部、シクロヘキシルマレイミド10部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.1部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流下で加熱し、攪拌しながら80℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。
- 10 続いて、この50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100℃で24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100℃で3時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液（A-3）を得た。この溶
- 15 液（A-3）中の樹脂分について酸価を測定したところ80mg KOH/gであった。

〔合成例4〕

- 還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、ブレンマー43D B-40B（商品名、日本油脂株式会社製、ビスフェノールAポリエチレングリコールポリプロピレングリコール付加物ジメタクリレート、分子量=約1180）14部、メチルメタクリレート6部、*t*-ブチルメタクリレート10部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.3部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流下で
- 25 加熱し、攪拌しながら80℃で5時間重合を行ない、50%共重合体溶液

を得た。

続いて、この50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、
アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、105℃で
24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水
5. フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100℃で3
時間反応させ50%紫外線硬化性樹脂溶液(A-4)を得た。この溶液(A
-4)中の樹脂分について酸価を測定したところ80mg KOH/gであ
った。

[合成例5]

10 還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた
四ツロフラスコに、グリシジルメタクリレート70部、NKエステルTM
PT (商品名、新中村化学工業株式会社製、トリメチロールプロパントリ
メタクリレート、分子量=338) 10部、メチルメタクリレート15部、
t-ブチルメタクリレート5部、カルビトールアセテート100部、ラウ
15 リルメルカプタン0.2部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を入
れ、窒素気流下で加熱し、攪拌しながら80℃において5時間重合を行な
い、50%共重合体溶液を得た。

続いて、この50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、
アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、105℃で
20 24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水
フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100℃で3
時間反応させ、50%紫外線硬化性樹脂溶液(A-5)を得た。この溶液
(A-5)中の樹脂分について酸価を測定したところ80mg KOH/g
であった。

25 [合成例6]

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツロフラスコに、グリシジルメタクリレート80部、NKエステル9G（商品名、新中村化学工業株式会社製 ポリエチレングリコール#400ジメタクリレート（ $n=9$ ）分子量=536）20部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.2部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を加え、窒素気流下で加熱し、攪拌しながら80℃において5時間重合をおこない、50%共重合体溶液を得た。

続いて、この50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、アクリル酸42.6部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100℃で24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水フタル酸45部及びカルビトールアセテート84部を加えて100℃で3時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液（A-6）を得た。この溶液（A-6）中の樹脂分について酸価を測定したところ89mg KOH/gであった。

15 〔合成例7〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツロフラスコに、グリシジルメタクリレート70部、NKエステル9PG（商品名、新中村化学工業株式会社製、ポリプロピレングリコール#400ジメタクリレート（ $n=7$ ）分子量=536）1部、メチルメタクリレート15部、*t*-ブチルメタクリレート14部、カルビトールアセテート100部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流下で加熱し、攪拌しながら80℃において5時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

続いて、この50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、
25 アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100℃で

24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水フタル酸31部及びカルビトールアセテート68部を加えて100℃で3時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液(A-7)を得た。この溶液(A-7)中の樹脂分について酸価を測定したところ68mg KOH/gであった。

〔合成例8〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、メチルメタクリレート20部、*t*-ブチルメタクリレート10部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.2部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流下で加熱し、攪拌しながら80℃において5時間重合をおこない、50%共重合体溶液を得た。

続いて、この50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、100℃で24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水フタル酸45部及びカルビトールアセテート79部を加えて100℃で3時間反応させ、50%の紫外線硬化性樹脂溶液(A-8)を得た。この溶液(A-8)中の樹脂分について酸価を測定したところ91mg KOH/gであった。

〔合成例9〕

還流冷却器、温度計、窒素置換用ガラス管及び攪拌機を取り付けた四ツ口フラスコに、グリシジルメタクリレート70部、メチルメタクリレート20部、シクロヘキシルマレイミド10部、カルビトールアセテート100部、ラウリルメルカプタン0.2部、およびアゾビスイソブチロニトリル3部を入れ、窒素気流下で加熱し、攪拌しながら80℃において5

時間重合を行ない、50%共重合体溶液を得た。

続いて、この50%共重合体溶液に、ハイドロキノン0.05部、
アクリル酸37部、ジメチルベンジルアミン0.2部を加え、105℃で
24時間付加反応を行った。さらに、得られた生成物にテトラヒドロ無水
5 フタル酸38部及びカルビトールアセテート72部を加えて100℃で3
時間反応させ、50%紫外線硬化性樹脂溶液(A-9)を得た。この溶液
(A-9)中の樹脂分について酸価を測定したところ80mg KOH/g
であった。

[合成例10]

10 エピクロンN-680(商品名、大日本インキ化学工業社製、クレ
ゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量:214)214部をカル
ビトールアセテート60部に加熱溶解し、得られた生成物に攪拌下でアク
リル酸74部、ハイドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.
7部を加え、常法により90~100℃で24時間反応させた。この反応
15 液にカルビトールアセテート95部を加え、攪拌後に冷却してエポキシア
クリレート溶液を得た。続いて、このエポキシアクリレート溶液にテトラ
ヒドロ無水フタル酸30部及びカルビトールアセテート57部を加えて1
00℃で3時間反応させ、60%紫外線硬化性樹脂溶液(E-1)を得た。
この溶液(E-1)中の樹脂分について酸価を測定したところ35mg K
20 OH/gであった。

[合成例11]

エピクロンN-695(商品名、大日本インキ化学工業社製、クレ
ゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量:214)214部をカル
ビトールアセテート60部に加熱溶解し、得られた生成物に攪拌下でアク
25 リル酸74部、ハイドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.

7部を加え、常法により90～100℃で24時間反応させた。この反応液にカルビトールアセテート95部を加え、攪拌後に冷却してエポキシアクリレート溶液を得た。続いて、このエポキシアクリレート溶液にテトラヒドロ無水フタル酸36部及びカルビトールアセテート61部を加えて1
5 00℃で3時間反応させ、60%紫外線硬化性樹脂溶液(E-2)を得た。この溶液(E-2)中の樹脂分について酸価を測定したところ41mg KOH/gであった。

[合成例12]

エピクロンN-680(商品名、大日本インキ化学工業社製、クレ
10 ゴールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量:214)214部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解し、得られた生成物に攪拌下でアクリル酸7.4部、ヒドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.7部を加え、常法により90～100℃で24時間反応させた。この反応液にカルビトールアセテート95部を加え、攪拌後に冷却してエポキシア
15 クリレート溶液を得た。続いて、このエポキシアクリレート溶液にテトラヒドロ無水フタル酸2.4部及びカルビトールアセテート4.7部を加えて100℃で3時間反応させ、60%紫外線硬化性樹脂溶液(E-3)を得た。この溶液(E-3)中の樹脂分について酸価を測定したところ28mg KOH/gであった。

20 [合成例13]

エピクロンN-680(商品名、大日本インキ化学工業社製、クレ
ゾールノボラックエポキシ樹脂、エポキシ当量:214)214部をカルビトールアセテート60部に加熱溶解し、得られた生成物に攪拌下でアクリル酸7.4部、ヒドロキノン0.1部及びベンジルジメチルアミン0.
25 7部を加え、常法により90～100℃で24時間反応させた。この反応

液にカルビトールアセテート 95 部を加え、攪拌後に冷却してエポキシアクリレート溶液を得た。続いて、エポキシアクリレート溶液にテトラヒドロ無水フタル酸 91 部及びカルビトールアセテート 97 部を加えて 100℃で 3 時間反応させ、60%紫外線硬化性樹脂溶液 (R-1) を得た。

- 5 この溶液 (R-1) 中の樹脂分について酸価を測定したところ 89 mg KOH/g であった。

[実施例 1 乃至 12 及び比較例 1 乃至 3]

- 上記合成例で生成された紫外線硬化性樹脂液 (A-1) 乃至 (A-9)、(E-1)、(E-2) 及び (R-1) を用いて、表 1 に示す各配合組成の配合成分を三本ロールで混練し、実施例 1 乃至 12 及び比較例 1 乃至 3 の希アルカリ水溶液で現像可能な液状フォトソルダーレジストインクを得た。

- 表 1 中の「エピクロン N-695」(商品名) は大日本インキ化学工業社製のクレゾールノボラックエポキシ樹脂であり、また「YX400」(商品名) はエポキシ当量 195 の油化シェルエポキシ社製エポキシ化合物であり、また「TEPIC-S」(商品名) はエポキシ当量 100 の日産化学工業社製トリグリシジルイソシアヌレートである。また「イルガキュアー 907」(商品名) はチバガイギー社製の光重合開始剤 (2-メチル-1-[4-メチルチオ(フェニル)]-2-モルフォリノプロパン-1-オン) であり、また「カヤキュアー DETX-S」(商品名) は日本化薬社製の光重合開始剤 (2,4-ジエチルチオキサントン) であり、また「モダフロー」(商品名) はモンサント社製レベリング剤である。また、「スワゾール 1500」(商品名) は丸善石油化学社製の石油系芳香族系混合溶剤である。

- 25 各レジストインク及びそれを用いて形成されたソルダーレジストを

有するプリント配線板の各性能を以下の試験方法で評価した。それらの試験結果を表 2 および表 3 に示す。

〔レジストインクの性能評価〕

ー表面粘着性ー

- レジストインクを銅張ポリイミドフィルム基板（銅厚／ $12\mu\text{m}$ ：ポリイミドフィルム厚／ $25\mu\text{m}$ ）の全面にスクリーン印刷により塗布し、
- 5 溶剤を揮発させるために 80°C で乾燥時間10、20及び30分の各乾燥条件で予備乾燥を行い、膜厚 $20\mu\text{m}$ の予備乾燥皮膜を有する3種類の試験片を各インクについて作製した。その後、ORC HMW680GW（型番、オーク製作所製減圧密着型両面露光機）にてパターンを描いたマスクを予備乾燥皮膜面上に直接配置すると共に減圧密着させ、 $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外線を照射した後、各乾燥条件においてマスクを取り外すときの粘着の程度を観察した。表面粘着性の評価方法は、次の通りである。

×：マスクを取り外すことが困難で、無理に剥すとマスクが破損して再使用できなかった。

- △：マスクを取り外した後、予備乾燥皮膜上にマスクの貼付痕が認められた。

○：マスクを容易に取り外すことができ、貼付痕もなかった。

ー現像幅（予備乾燥時間許容範囲）ー

- レジストインクを厚み $35\mu\text{m}$ の銅箔のガラスエポキシ基材からなる銅張積層板の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために 80°C で乾燥時間10、20、30、40、50、60、70、80分及び90分の各乾燥条件で予備乾燥を行い、膜厚 $20\mu\text{m}$ の予備乾燥皮膜を有する8種類の試験片を各インクについて作成した。その後、パターンを描いたマスクを予備乾燥皮膜面上に直接配置して密着させ、各レジストインクにおける最適露光量の紫外線を照射し、次に1%炭酸ナトリウム
- 25 水溶液を現像液として現像することにより現像性及びパターンの形成状態

を観察した。現像幅の評価方法は次の通りである。

×：現像による未露光部の除去が困難であり、パターンを形成できなかった。

△：未露光部の現像に長時間を要し、また微細なパターン部分においては
5 パターン形成できなかった。

○：未露光部の現像は容易で、シャープなパターンを得ることができた。

－残存ステップ数－

レジストインクを基板（銅厚／ $12\mu\text{m}$ ）の全面にスクリーン印刷により塗布し、溶剤を揮発させるために 80°C で乾燥時間20分の乾燥条件
10 で予備乾燥を行ない、膜厚 $20\mu\text{m}$ の予備乾燥皮膜を有する試験片を各インクについて作成した。その後、ORC HMW680GW（型番、オーク製作所製減圧密着型両面露光機）にて、ステップタブレットPHOTEC 21段（日立化成工業社製の露光テスト用マスク）を予備乾燥皮膜上に直接配置すると共に減圧密着させ、各々50及び $150\text{mJ}/\text{cm}^2$ の紫外
15 線を照射した。次に、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として現像することにより現像後の残存ステップ段数を求め、露光感度の目安とした。

〔プリント配線板の性能評価〕

各レジストインクにより製造されるプリント配線板の性能を確認するため、下記①から⑤の工程によりテストピースを作成した。

20 ①＜塗布工程＞

液状フォトソルダーレジストインクを、基板（銅厚／ $12\mu\text{m}$ ）及びこれを予めエッチングしてパターンを形成しておいたプリント配線基板の全面にスクリーン印刷により塗布し、基板表面にレジストインク層を形成した。

25 ②＜予備乾燥工程＞

塗布工程の後、基板表面のレジストインク層中の溶剤を揮発させるために80℃で予備乾燥を20分行ない、膜厚20 μ mの予備乾燥皮膜を得た。

③<露光工程>

- 5 その後、パターンを描いたマスクを予備乾燥皮膜表面上に直接配置するとともに、各レジストインクにおける最適露光量の紫外線を照射し、基板表面上の予備乾燥皮膜の選択的露光を行った。

④<現像工程>

- 10 露光工程後の予備乾燥皮膜において、1%炭酸ナトリウム水溶液を現像液として未露光部を現像することにより除去し、基板上に紫外線硬化された予備乾燥皮膜のパターンを形成した。

⑤<ポストベーク工程>

予備乾燥皮膜を有する基板を150℃で30分間加熱し、予備乾燥皮膜の硬化を行い、硬化皮膜からなるレジストを有するテストピースを得た。

- 15 上記工程で得られたテストピースについて以下の評価を行った。

－解像性－

線幅及び線間が共に40 μ mの同心円で構成されるマスクパターンによって形成されるパターンの形成状態を観察した。解像性の評価方法は次の通りである。

- 20 ×：パターンを形成できなかった。

△：パターンは一応形成できたが、その一部が欠落していた。

○：シャープなパターンを形成することができた。

－はんだ耐熱性－

- 25 フラックスとしてLONCO 3355-11（商品名、ロンドンケミカル社製の水溶性フラックス）を用い、まずテストピースにフラックス

を塗布し、次いでこれを260℃の溶融はんだ浴に15秒間浸漬し、その後水洗した。このサイクルを1回又は5回繰返しおこなった後の表面白化の程度を観察した。また、クロスカットによるセロハン粘着テープ剥離試験をJIS D 0202に準拠して行い、密着状態の変化を観察した。

- 5 また、290℃の溶融はんだ浴に10秒間浸漬した場合においても上記と同様の評価試験を実施した。

表面白化の評価方法は次の通りである。

×：著しく白化した。

△：白化が認められた。

- 10 ○：極めて僅かな白化を生じた。

◎：全く白化を生じなかった。

また密着性の評価方法は次の通りである。

×：クロスカット試験をする前にレジストの膨れ又は剥離が発生した。

△：テープ剥離時にクロスカット部分に一部剥離が発生した。

- 15 ○：クロスカット部分の剥離は発生しなかった。

—鉛筆硬度—

鉛筆硬度をJIS K 5400に準拠して測定して評価し、その他の項目は常法により評価した。

—耐金めっき性—

- 20 市販品の無電解ニッケルめっき浴及び無電解金めっき浴を用いて、テストピースのめっきを行い、塗膜の密着状態を観察した。耐金めっき性の評価方法は次の通りである。

×：塗膜の浮きが見られ、テープ剥離時に剥離が認められた。

△：外観変化はないが、テープ剥離時に一部剥離が認められた。

- 25 ○：全く変化なかった。

ー耐電蝕性ー

テストピースに代えて、IPC B-25のくし型電極Bクーポンを用い、上記の条件で評価用のプリント配線板を作製し、くし電極にDC 100 Vのバイアス電圧を印加し、40℃、90% R. H. の条件下にて500時間後のマイグレーションの有無を確認して評価した。

また、上記のテストピースに代えて、IPC B-25のくし型電極Bクーポンを用い、上記の条件で評価用のプリント配線板を作製し、くし電極にDC 100 Vのバイアス電圧を印加し、湿度を80% R. H. の下で、初期温度25℃から150分で65℃まで昇温し、65℃で3時間保持し、次いで65℃から150分で25℃まで降温してなるサイクルを160時間繰り返した後のマイグレーションの有無を確認して評価した。

耐電蝕性の評価方法は次の通りである。

×：マイグレーションの発生が確認できた。

△：僅かにマイグレーションが確認できた。

○：全くマイグレーションが確認できなかった。

表1および表2、表3の試験結果から、比較例1～3と比べ、実施例1～12では、現像幅、解像性、はんだ耐熱性および耐金めつき性が改善されているのがわかる。特に、実施例10～12では、酸価が28 mg KOH/gの60%紫外線硬化性樹脂溶液(E-3)を使用したのも、より過酷な条件(290℃)下で実施したはんだ耐熱性試験においても優れた密着性が得られている。

産業上の利用の可能性

上記のように、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物を含有するフォトン

- ルダ－レジストインクは、希アルカリ水溶液で現像可能であるとともに、現像性、解像性、現像幅、基板密着性および耐電蝕性が良好で、特にはんだ耐熱性及び耐金めつき性に優れたソルダ－レジストを基板上に形成することができる。また、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物は、カラーフィルタ保護皮膜の形成用としてや、適当な顔料又は染料の存在下でカラーフィルタ画素子調製用組成物としても使用することができる。さらに、本発明の紫外線硬化性樹脂組成物、又はフォトソルダ－レジストインクを用いて、支持体の表面にドライフィルムレジストを成膜し、支持体とドライフィルムレジストとからなるドライフィルムを提供することができる。
- 5

請求の範囲

1. 以下の構成を含む紫外線硬化性樹脂組成物：

- (A) エポキシ基を有するエチレン性不飽和単量体 (i) を含有するエチレン性不飽和単量体成分を重合させて得られるエポキシ基含有重合体 (a) にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる紫外線硬化性樹脂；
- (B) 分子中に 2 個以上のエポキシ基を有するエポキシ化合物；
- 10 (C) 光重合開始剤；
- (D) 希釈剤；及び
- (E) ノボラック型エポキシ化合物 (e) にカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体 (b) を反応させ、得られた中間生成物に飽和又は不飽和多塩基酸無水物 (c) を反応させて得られる 10 mg KOH/g 以上
- 15 で 45 mg KOH/g 未満の酸価を有する紫外線硬化性樹脂。

2. 上記エチレン性不飽和単量体成分は、上記エチレン性不飽和単量体 (i) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 (iii) を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

20

3. 上記エチレン性不飽和単量体成分は、1 分子中にエチレン性不飽和基を 2 個以上有する化合物 (ii) を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

25

4. 上記エチレン性不飽和単量体成分は、上記エチレン性不飽和単量体 (i) 及び上記化合物 (ii) と共重合可能なエチレン性不飽和単量体 (iii) を含むことを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

5.

5. 上記化合物 (ii) は、ジ (メタ) アクリレートを含むことを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

10

6. 上記化合物 (ii) は、少なくとも一つのオキシアルキレン単位を有するジ (メタ) アクリレートであることを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

15

7. 上記化合物 (ii) の含有率は、上記エチレン性不飽和単量体成分全量中で、0.1～10モル%の範囲であることを特徴とする請求項 3 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

20

8. 上記エチレン性不飽和単量体 (i) が、グリシジル (メタ) アクリレートを含むことを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

25

9. 上記希釈剤 (D) が、光重合性のエチレン性不飽和単量体を含むことを特徴とする請求項 1 に記載の紫外線硬化性樹脂組成物。

10. 請求項1に記載の紫外線硬化性樹脂組成物を含むことを特徴とする
フォトソルダーレジストインク。

5

11. 請求項10に記載のフォトソルダーレジストインクを使用して形成
される永久皮膜を有するプリント配線板。

10

12. 請求項1に記載の紫外線硬化性樹脂組成物を乾燥することにより得
られる皮膜を支持体の表面に形成して成るドライフィルム。

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10657

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08F299/02, C08G59/14, H05K3/28, C09D11/00, G03F7/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08F299/02, C08G59/14, H05K3/28, C09D11/00, G03F7/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 7-50473, A (Taiyo Ink Seizo K.K.), 21 February, 1995 (21.02.95), Claims (Family: none)	1-12
A	US, 4948700, A (Fuji Photo Film Co., Ltd.), 14 August, 1990 (14.08.90), Claims & DE 3925895 A & JP 2-43551 A	1-12
A	JP, 4-166944, A (Mitsubishi Kasei Corp.), 12 June, 1992 (12.06.92), Claims (Family: none)	1-12
A	JP, 4-151158, A (Arakawa Chemical Industries, Ltd.), 25 May, 1992 (25.05.92), Claims (Family: none)	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"I" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
29 March, 2002 (29.03.02)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2002 (16.04.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F299/02, C08G59/14, H05K3/28, C09D11/00,
G03F7/027

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08F299/02, C08G59/14, H05K3/28, C09D11/00,
G03F7/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-50473 A (太陽インキ製造株式会社) 1995.02.21, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12
A	US 4948700 A (Fuji Photo Film Co., Ltd.) 1990.08.14, Claims & DE 3925895 A & JP 2-43551 A	1-12
A	JP 4-166944 A (三菱化成株式会社) 1992.06.12, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

29.03.02

国際調査報告の発送日

16.04.02

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小野寺 務



4 J 8118

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-151158 A (荒川化学工業株式会社) 1992.05.25, 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-12

THIS PAGE BLANK (USPTO)